

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 56-025138  
 (43) Date of publication of application : 10.03.1981

(61) Int.Cl. C07C 69/96  
 C07C 69/00

(21) Application number : 54-100710 (71) Applicant : NISSO YUKA KOGYO KK  
 (22) Date of filing : 08.08.1978 (72) Inventor : OHASHI YU  
 HIDA TAKASHI  
 KITAMURA SATOSHI

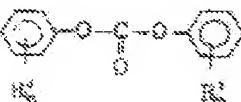
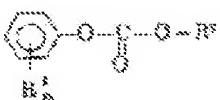
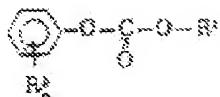
## (54) PREPARATION OF AROMATIC CARBONATE

## (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound in high purity through a simple process, useful as a solvent, etc., by reacting a carbonic acid diester with a phenol in the presence of a specific catalyst selected from the group consisting of readily obtainable inexpensive compounds of alkali metals or alkali earth metals, etc.

CONSTITUTION: A carbonic acid diester shown by the formula I (R1 and R2 are alkyl, aralkyl, or cycloalkyl) is reacted with a phenol or its lower acyl ester to give an aromatic carboxylate shown by the formulas II-IV (R3 is H or lower alkyl; n is 1-W3). The reaction is carried out in the presence of one or two or more compounds selected from the group consisting of an alkali metallic or alkaline earth metallic halide, carbonate, carboxylate, hydroxide, alkoxide, and phenoxide as a catalyst for ester interchange.

USE: Useful as a raw material for an aromatic polycarbonate and a synthetic intermediate for isocyanate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)      ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A)      昭56—25138

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>      識別記号      廣内整理番号      ⑬ 公開 昭和56年(1981)3月10日  
 C 07 C 69/96      68/00      7055—4H      ⑭ 発明の数 1  
 68/00

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 芳香族炭酸エステルの製造法

⑯ 特 願 昭54—100716  
 ⑰ 出 願 昭54(1979)8月9日  
 ⑱ 発明者 大橋道  
 市原市辰巳台東3丁目14番地  
 ⑲ 発明者 斎田俊

市原市辰巳台東3丁目14番地  
 ⑳ 発明者 北村悟志  
 市原市辰巳台東3丁目14番地  
 ㉑ 出願人 日曹油化工業株式会社  
 東京都中央区日本橋本町4丁目  
 1番地  
 ㉒ 代理人 弁理士 伊藤晴之 外1名

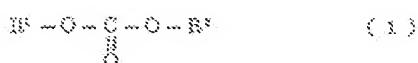
概 論

1. 発明の名称

芳香族炭酸エーテルの製造法

2. 特許請求の範囲

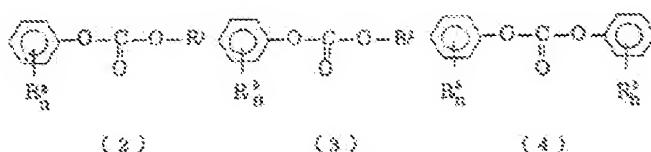
1. アルカリ金属、又はアルカリ土類金属のヘキサゴン化物、炭酸塩、カーボン酸塩、水酸化物、アルコキシド、かさみフュノキシドからなる群の中から選ばれた1種又は2種以上の化合物の存在下、一般式(1)で表わされる炭酸エーテル



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同じかまたは異なる、アルキル基、アラカルキル基、シタロアルキル基を表わす)

とフュノール又はその低級ブチルエステルを反応させることを特徴とする、一般式(2)

乃至(4)で表わされる芳香族炭酸エーテルの製造法。



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は低級アルキル基を、nは1～3の正整数で置換基R<sup>2</sup>の数を表わし、それぞれの置換位置は任意である。)

又 置換基は、原料フェノール又はその低級アシルエステルからの離解とする)

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は芳香族炭酸エステルの製造法に関する、さらに詳しくは芳香族ポリカーボネートの原料、イソシアネートの合成中間体、溶剤等の用途に有用な芳香族カーボネートを工業的に大量に、かつ安価に入手可能な触媒を用いて、簡単な操作により高純度で製造する方法に関する。

芳香族炭酸エステルは、従来フェノールとオクタノンから製造されているが、この方法によれば毒性のオクタノンの使用による危険性及び、多量の強化水素の副生等の欠点を有している。又、近年フェノールと工業的に大量にかつ安価に得られる一級化炭素を原料とする方法(例えば、Ger. offen. 2738437, 2738437, 2738438等)が提案されているが、この方法においても通常の一級化炭素を使用する危険性をのがれるものではない。

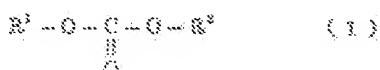
一方、上記の欠点のない製造法としてフェノールとアルキル炭酸エステルとオルト位活性触媒を用いて反応させ製造する方法が提案されてい

る(特開昭51-105632)。この方法においては簡単な操作及び危険性のないこと等の特長を有するが、一方原料としてフェノールのアルキルエステルでなくフェノールを用いた場合一般に極めて低収率であるばかりか、取得炭酸エステルの大部分はフェノールが1分子のみエステル交換した生成物であるアーマー・アルキル炭酸エステルであり、ダアーマー炭酸エステルを取得したい場合には非常に効率の悪い方法であった。また、この方法で提案されている触媒のうちには強化水素を反応等量に発生して、触媒の活性化反応を引き出すものであったり、高沸点副生成物を生じるなどの工業的製法として難点を有していた。

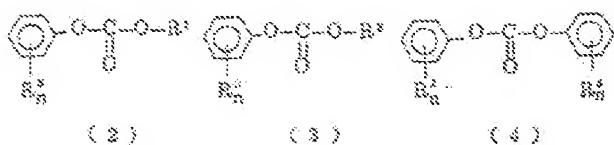
本発明者らは、アルキル炭酸エステルとフェノールとのエステル交換法において、簡単な操作及び危険性のないこととの特長を持ち、かつ上記の欠点のない方法について試験検討を経て大結果アルカリ金属又はアルカリ土類金属のある種の化合物をエステル交換触媒に使用することによ

- 3 -

り各目的を容易に達成できることを見出し本発明に到達したものである。即ち、本発明はアルカリ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物、炭酸塩、カルボン酸塩、水酸化物、アルコキシド又はフェノキシドの中から選ばれた1種又は2種以上の化合物の存在下、一般式(1)で表わされる炭酸ジエステル



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同じか異なる、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基を表わす)とフェノール又はその低級アルキルエステルとを反応させることを特徴とする一般式(2)乃至(4)で表わされる芳香族炭酸エステルの改良された製造法である。



- 4 -

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又は低級アルキル基を、R<sup>2</sup>は1~3の正整数で置換基群の数を表わし、それぞれの置換位置は任意である。また

(○)-O-, 基は原料フェノール又はその低級アルキルエステルからの脱基である。)

本発明に用いられる原料は、(1)式に示される炭酸ジエステル、フェノール又はその低級アルキルエステル、エステル交換触媒及び必要なならば反応溶媒であり、それぞれを以下に具体的に説明すれば、(1)式に示される炭酸ジエステルとしては、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のアルキル基として具体的に好ましい例としてメチル、エチル、プロピル、イソブロピル、ノルマル、イソ、第3級又は第3級ブチル、ペンチル、オクチル等のアルキル基を挙げることができる、これらのアルキル基はメトキシ、エトキシ、イソブロボキシ、ブトキシ等の低級アルコキシ基、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。又R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のアラルキル基としてはベンジル、フェニル、フ

エニルプロピル、トリエチアル、セシリルメチル等を好ましい具体例として挙げることができる。またR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>がシクロアルキル基の具体例としてはシクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロペンタ基等を挙げることができる。

フェノール又はその低級アルキルエステルの好ましい具体例としては、フェノール、オクト、メタ又はパラクシノール、オルト、メタ又はパラエチルフェノール、オクト、メタ又はパラブロピル(又はイソブロピル)フェノール、オルト、メタ又はパラメルツル(又はイソ、第3級、第3級)ブチルフェノール、2,3、2,4又は2,6キシルフェノール、メチルエチルフェノール、2,6-トリメチルフェノール、ジメチルエチルフェノール、ジブチルフェノール、メチルブチルフェノール等各種の低級アルキルフェノール又はそれらのギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸安息香酸等の低級アルキルエステルを挙げることができます。

触媒として用いられるアルカリ金属化合物、ア

ルカリ土類金属化合物はそれぞれのハロゲン化合物、炭酸塩、カルボン酸塩、水酸化物、アルコキシド、フェノキシドであり、金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム及びベリリウムマグネシウム、カルシウムが特に好ましい。又、ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。カルボン酸塩としてはギ酸又は炭酸数1~10の脂肪酸、芳香族酸の塩が好ましく、具体的には酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、トキル酸等の塩を例示できる。またアルコキシドとしては、炭素数1~10のアルコキシドが好ましく、具体的には、メトキシド、エトキシド、メルカド又はイソプロポキシド、メルカド、メソ、第2級又は第3級ブチルキシド、オクタルアルコキシド、ベンジルアルコキシド、フェニチルアルコキシド、ジクロヘキシルアルコキシド、2-メトキシエトキシド、2-エトキシエトキシド等のアルコキシドを例示することができる。またフェノキシドとしては、フェノール及び低級アルキル置換フェノー

～7～

ルの各種フェノキシドが好ましく、具体的にはフェノキシド、オルト、メタ又はパラメチルフェノキシド、オルト、メタ、又はパラエチルフェノキシド、オルト、メタ、又はパラメルツル(又はイソブチル、第2級、第3級ブチル)フェノキシド、2,4-又は2,6-ジメチルフェノキシド、等が例示できる。

好ましい化合物の具体例としては、塩化リチウム、炭酸リチウム、ギ酸リチウム、水酸化リチウム、リチウムフェノキシド、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムエトキシド、ナトリウムフェノキシド、フッ化カリウム、炭酸カリウム、酢酸カリウム、水酸化カリウム、カリウム炭3級ブチルキシド、カリウムフェノキシド、塩化ベリリウム、炭酸ベリリウム、酢酸ベリリウム、水酸化ベリリウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マダキシムエトキシド、マグネシムフェノキシド、塩化カルシウム、ヨウ化カルシウム、酢酸カルシウム等を挙げる

～8～

ことができる。

これらの金属化合物は単独又は混合して用いることができる。また本発明の方法を実施するに際しては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素等反応不活性の溶剤を必要に感じて使用してもさしつかえない。具体的な具体的例としては、ベンゼン、トルエン、セゾン、ヘキサン、ジクロヘキサン等を挙げることができる。

本発明の製法は種々の方針によって行うことができる。具体的には原料の炭酸ジエチル、フェノール又はそのアルキルエステル、及び触媒を反応器に仕込み加熱する方法、原料の添加と反応液の抜き出しを連続的に行う方法、反応に伴い生成するアルコールを反応器の系外に連続的に蒸留除去する方法等が挙げられるが、本発明の反応はエステル交換反応であり、平衡反応であることから生成したアルコールを可及的速やかに系外に除去する方法が好ましい。

また、これらの方針においてはいずれも常圧ある

いは必要に応じて加圧あるいは減圧で反応を行うことができる。

アルキルエチルとフェノール(又はそのアルキルエチル)のモル比は特に規定されないが脱離エチルエチル/フェノール(又はそのアルキルエチル)=10/1~1/10のモル比が好ましい。また触媒量は原料炭酸ジエチルに対し、0.05~3.0モル%が好ましく、0.05モル%では反応が遅く、3.0モル%<sup>は過剰</sup>ではその必要がない。又反応温度は80~300°Cが好ましい。

反応によって得られた反応混合物はそのまま、又は炉温、過熱ガス等によって触媒を分離するか又、化学的に不活性化(分解を含む)した後、蒸留あるいは再結晶処理等により高純度の目的とする芳香族炭酸エチルを容易に取得することができる。回収された未反応原料及び分離した触媒は循環使用できることは言うまでもない。以下に実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、これらは限定されない。

#### 実施例1

熱交しつつ反応装置(160°Cから240°C迄1.0時間反応装置)に、反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジフェニルカーボネート2.0モル%、フェニル・メルマップチルカーボネート3.0モル%が生成し。これは仕込みジノルマップチルカーボネートからの転化率4.14%に相当する。なお副反応生成物として予想されたフェニル・ノルマップチルエーテルは検出されなかった。

#### 実施例2

実施例1と同じ反応器に酢酸フェニル8.0モル、ジノルマップチルカーボネート4.0モル%および脱離リテラム0.6モル%を入れ攪拌しながら加熱し、常圧から200mmHgの減圧下で生成酢酸チルを系外へ排去しつつ反応温度(160°Cから220°C)で1.0時間反応装置した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジフェニルカーボネート8.7モル%及びフェニル・メルマップチルカーボネート6.6モル%が生成し。これは仕込みジノルマップチルカーボネートからの転化率8.0%を相

#### 実施例3

ディグリューパン留塔を付した350mlのガラス反応器にフェノール7.0モル、ジフェニルカーボネート6.0モル%および触媒として脱離リテラム1.5モル%を入れ攪拌しながら加熱した。そして塔頂温度78°C以下で生成エタノールを系外へ排去しながら、反応温度160°Cから220°Cで約1.0時間反応装置した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジフェニルカーボネート16.7モル%及びフェニル・エチルエーテル16.7モル%が生成し、これは仕込みフェノールからの転化率8.21%を相当する。なお、副反応生成物として予想されたフェニル・エチルエーテルは検出されなかつた。

#### 実施例4

実施例3と同じ反応器にフェノール7.0モル、ジノルマップチルカーボネート8.0モル%および触媒として強化マグネシウム1.0モル%を入れ、塔頂温度118°C以下で生成ノルマップチルノールを系外へ

#### ~12~

排する。又、副反応生成物として予想されたフェニル・ノルマップチルエーテルは検出されなかつた。

#### 実施例4~15

実施例1と同じ反応器に表-1の如き原料としてのフェノール類、アルキル炭酸エチル及び触媒を入れ常圧から20mmHg減圧下、反応温度(160°Cから240°C)で1.0時間反応装置を行ない、反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果を表-1に示した。尚、全ての実施例において得られる副生エーテルは種々と検出されなかつた。

実験例	試験例	仕込み原料の		反応生成物の	
		フェノール類	アルキル炭酸エステル	ジアリール炭酸エステル	アリール・アルキル炭酸エステル
4	ブレ化カリウム	オルトタレゾール 7.0	ジエチルカーボネート 7.0	ビス(オルトメチルフェニル)カーボネート 5.0	オルトメチルフェニル、エチルカーボネート 量?
5	炭酸ナトリウム	オルトタレゾール 1.2	ビス(2-メトキシエチル) 7.5	ビス(オルトメチルフェニル)カーボネート カーボネート 3.0	オルトメチルフェニル、2-メトキシエチル カーボネート 量?
6	塩化ペリリウム	オルト第2級ブチル 1.1 フェノール 8.0	ジエチルカーボネート 4.0	ビス(オルト第2級ブチルフェニル)カーボネート 3.0	オルト第2級ブチルフェニル、エチルカーボネート 量?
7	鉱酸リチウム	オルト第2級ブチル 0.8 フェノール 8.5	ジオクタメチルカーボネート 4.0	ビス(オルト第2級ブチルフェニル)カーボネート 3.7.3	オルト第2級ブチルフェニル、ノルマル ブチルカーボネート 1.0.3
8	水酸化ナトリウム	2,6-キシレンノール 0.7	ジエチルカーボネート 8.0	ビス(2,6-ジメチルフェニル)カーボネート 18.5	2,6-ジメチルフェニル、エチルカーボネート 11.8
9	鉱化カルシウム	2,6-キシレンノール 1.8	ジオクタメチルカーボネート 7.0	ビス(2,6-ジメチルフェニル)カーボネート 6.0	2,6-ジメチルフェニル、ジクロヘキシル カーボネート 9.8
10	ナトリウムエトキシド	2,6-トリメチルフェニール 0.6	ジベンジルカーボネート 7.0	ビス(2,6-トリメチルフェニル)カーボネート 15.0	2,6-トリメチルフェニル、ベンジルカーボネート 7.1
11	カリウムアセトキシド	2,6-トリメチルフェニール 1.1	ジメチルオクタデシルカーボ 7.0	ビス(2,6-トリメチルフェニル)カーボ ネート 6.0	2,6-トリメチルフェニル、ノルマル オクタデシルカーボネート 12.8
12	炭酸ペリリウム	フェノール 1.8	ジエチルカーボネート 7.0	ジフェニルカーボネート 6.0	フェニル、エチルカーボネート 12.0
13	マグネシウムエトキシド	オルトタレゾール 1.8	ジエチルカーボネート 7.0	ビス(オルトメチルフェニル)カーボネート 5.0	オルトメチルフェニル、エチルカーボネート 量?
14	水酸化マグネシウム	2,6-キシレンノール 0.6	ジオクタメチルカーボネート 8.0	ビス(2,6-ジメチルフェニル)カーボネート 4.5	2,6-ジメチルフェニル、ノルマル カーボネート 3.2.4
15	鉱酸カルシウム	2,6-トリメチルフェニール 1.8	ジメチルオクタデシルカーボネート 8.0	ビス(2,6-トリメチルフェニル)カーボ ネート 6.0	2,6-トリメチルフェニル、ノルマル オクタデシルカーボネート 9.8